

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP403236202A

PAT-NO: JP403236202A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03236202 A

TITLE: SINTERED PERMANENT MAGNET

PUBN-DATE: October 22, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIROSE, KAZUNORI

HASHIMOTO, SHINYA

INT-CL (IPC): H01F001/08;C22C038/00 ;C22C038/60

US-CL-CURRENT: 75/245;148/301 ;148/302

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an R-Fe-B-system sintered permanent magnet characterized by high thermal stability, high magnetic characteristics, especially, the high maximum energy product by containing Dy as a rare earth element, and further incorporating minute amounts of Sn and Al as essential elements.

CONSTITUTION: This magnet has the composition expressed by the formula I. In the formula, R represents one or more kinds of rare earth elements other than Dy. M represents one or more kinds of elements selected among Co, Nb, W, V Ta, Mo, Ti, Ni, Bi, Cr, Mn, Sb, Ge, Zr, Hf, Si, In and Pb, and  $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ ,  $g \leq a \leq 30$ ,  $2 \leq b \leq 28$ ,  $0.2 \leq c \leq 2$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.5$  and  $0 \leq e \leq 3$ . It is preferable that Y, lanthanides and actinides are used for the rare earth elements and at least one kind of Nd, Pr and Tb or one or more kinds of La, Ce, Gd, Er, Ho, Eu, Pm, Tm, Yb and Y are contained for R. When  $\alpha$ ; and (a)-(e) are deviated from the above described ranges, coercive force, residual magnetic-flux density and

thermal stability  
become insufficient.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-236202

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 F 1/08  
C 22 C 38/00  
38/60

識別記号

3 0 3 B  
D

庁内整理番号

6781-5E  
7047-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)10月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 焼結永久磁石

⑯ 特 願 平2-33314

⑰ 出 願 平2(1990)2月14日

⑱ 発 明 者 広 瀬 一 則 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 橋 本 信 也 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

 $0.03 \leq d \leq 0.5$  $0 \leq e \leq 3$ 

## 1. 発明の名称

焼結永久磁石

である。)

## 3. 発明の詳細な説明

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記式で表わされることを特徴とする焼結永久磁石。

[式]  $(R_{1-a} Dy_a)_b Fe_{100-a-b-c-d-e} B_b Al_c Sn_d Me_e$ 

(ただし、上記式において、Rは、Dyを除く希土類元素の1種以上であり、Mは、Co、Nb、W、V、Ta、Mo、Ti、Ni、Bi、Cr、Mn、Sb、Ge、Zr、Hf、Si、InおよびPbから選択される1種以上の元素であり、

 $0.01 \leq a \leq 0.5$  $8 \leq a \leq 30$  $2 \leq b \leq 2.8$  $0.2 \leq c \leq 2$ 

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、R(RはYを含む希土類元素である。以下同じ。)、FeおよびBを含むR-Fe-B系の焼結永久磁石に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32 MGOe程度のものが量産されている。

しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、CeやPr、Ndは、Smよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。

そこで、近年 Nd-Fe-B 磁石等の R-Fe-B 系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では高速急冷法によるものが開示されている。

焼結法による磁石では、従来の Sm-Co 系の粉末冶金プロセス（溶解→鑄造→インゴット粗粉碎→微粉碎→成形→焼結→磁石）を適用でき、しかも高い磁石特性が得られる。

#### < 発明が解決しようとする課題 >

しかし、R-Fe-B 系磁石は、Sm-Co 系磁石に比べて熱安定性が低い。例えば、室温から180℃の範囲における  $\Delta iH_c / \Delta T$  が、 $-0.60 \sim -0.55\% / ^\circ\text{C}$  程度にも達し、また、高温にさらされると不可逆的に著しい減磁が生じる。

このため、R-Fe-B 系磁石を、高温環境下で使用される機器、例えば、自動車用などの各種電機・電子機器等に適用する場合、実用性

系焼結永久磁石を提供することを目的とする。

#### < 課題を解決するための手段 >

このような目的は、下記(1)の本発明によって達成される。

(1) 下記式で表わされることを特徴とする焼結永久磁石。



(ただし、上記式において、Rは、Dyを除く希土類元素の1種以上であり、Mは、Co、Nb、W、V、Ta、Mo、Ti、Ni、Bi、Cr、Mn、Sb、Ge、Zr、Hf、Si、InおよびPbから選択される1種以上の元素であり、

$$0.01 \leq a \leq 0.5$$

$$8 \leq b \leq 30$$

$$2 \leq c \leq 28$$

$$0.2 \leq d \leq 2$$

に欠けるという問題がある。

R-Fe-B 系磁石の加熱による不可逆減磁を減少させるために、特開昭62-165305号公報では、Ndの一部をDyで置換し、かつFeの一部をCoで置換することが提案されている。

Dy置換により室温における保磁力  $iH_c$  は向上し、Co置換により  $iH_c$  の増加および  $\Delta B_r / \Delta T$  のある程度の改良は可能であるが、本発明者らの研究によれば、DyおよびCoを添加しただけでは、 $\Delta iH_c / \Delta T$  を顕著に減少させることはできないことがわかった。

また、同公報に示されるように、Dy置換量が多い実施例では比較的不可逆減磁率が小さくなっているが、その反面、最大エネルギー積  $(BH)_{\max}$  が低下してしまっている。

本発明はこのような事情からなされたものであり、高い熱安定性を有し、しかも、磁気特性、特に最大エネルギー積の高いR-Fe-B

$$0.03 \leq d \leq 0.5$$

$$0 \leq e \leq 3$$

である。)

#### < 作用 >

本発明のR-Fe-B系焼結永久磁石は、希土類元素としてDyを含み、さらに、微量のSnおよびAlを必須元素として含有するので、高保磁力かつ保磁力の温度特性  $\Delta iH_c / \Delta T$  が小さくなり、加熱による不可逆減磁が小さい。

そして、上記範囲の極めて微量のAlおよびSnにより熱安定性が顕著に向上するのでDyの添加量が少なく済み、最大エネルギー積の低下を最小限に抑えることができる。

本発明の焼結永久磁石は、例えば、パーミアンス係数2において減磁率5%以下となる温度が250℃以上と極めて熱安定性が高く、しかも、室温から180℃の範囲における  $\Delta iH_c / \Delta T$  の絶対値が、 $0.45\% / ^\circ\text{C}$  以

下と極めて低いので、自動車のボンネット内やエアサスペンション等、極めて高温の環境においても安定した性能を発揮する。

#### < 具体的構成 >

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の焼結永久磁石は、下記式で表わされる組成を有する。

ただし、上記式において、Rは、Dyを除く希土類元素の1種以上であり、Mは、Co、Nb、W、V、Ta、Mo、Ti、Ni、Bi、Cr、Mn、Sb、Ge、Zr、Hf、Si、InおよびPbから選択される1種以上の元素であり、

$$0.01 \leq a \leq 0.5$$

$$8 \leq a \leq 30$$

$$2 \leq b \leq 28$$

なお、aの好ましい範囲は、

$$10 \leq a \leq 20$$

である。

Dyは常温から高温までのiHcを向上させるため、熱安定性を向上させる作用を有する。

ただし、希土類元素中のDyの比率を表わすaが前記範囲を超えると、Brおよび(BH)<sub>max</sub>が不十分となる。また、aが前記範囲未満となると、熱安定性が不十分となる。

なお、aの好ましい範囲は、

$$0.15 \leq a \leq 0.30$$

であり、より好ましい範囲は、

$$0.15 \leq a \leq 0.25$$

である。

Bの含有量を表わすbが前記範囲未満となると、菱面体組織となるためiHcが不十分となり、前記範囲を超えると、Bリッチな非磁性相が多くなるためBrが低下する。

なお、bの好ましい範囲は、

$$5 \leq b \leq 10$$

$$0.2 \leq c \leq 2$$

$$0.03 \leq d \leq 0.5$$

$$0 \leq e \leq 3$$

である。

なお、a、b、c、dおよびeは、原子比を表わす。

本発明において希土類元素とは、Y、ランタニドおよびアクチニドであり、Rとしては、Nd、Pr、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Ho、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含むものが好ましい。

なお、希土類元素原料として、ミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。

RとDyとの合計含有量を表わすaが前記範囲未満では、結晶構造がα-鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力iHcが得られない。また、aが前記範囲を超えると希土類元素のリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度Brが低下する。

である。

AおよびSnはΔiHc/ΔTを減少させ、高温でのiHcを向上させる。このため、これらを同時に含有することにより極めて高い熱安定性が得られる。

Aの含有量を表わすcおよびSnの含有量を表わすdのいずれか一方でも前記範囲未満となると、極めて高い熱安定性を得ることは困難となる。また、cが前記範囲を超えると、Brが減少する。dが前記範囲を超えると、室温でのiHcが激減し、Brも減少する。

なお、cおよびdの好ましい範囲は、

$$0.5 \leq c \leq 1.3$$

$$0.1 \leq d \leq 0.3$$

である。

添加元素Mは、それぞれ目的に応じて添加される。

Coの微量添加により、耐酸化性を改することができ。

また、Nb、W、V、Ta、Mo、Ti、

Cr、Mn、Sb、Ge、Zr、Hf、Si、InおよびPbの1種以上の添加により磁気特性を向上させることができ、特にNb、WおよびVの添加により角形性が向上する。

Mの含有量を表わすeが前記範囲を超えると、Brの顕著な低下が生じる。

なお、eの好ましい範囲は、

$$0.5 \leq e \leq 2$$

である。

また、これらの他、不可避的不純物としてCu、Ca、O、Mg等が全体の5at%以下含有されていてもよい。

さらに、Bの一部を、C、P、S、Nのうちの1種以上で置換することにより、生産性の向上および低コスト化が実現できる。この場合、置換量は全体の3at%以下であることが好ましい。

このような組成を有する焼結永久磁石は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。

そして、通常、体積比で0.5~10%程度

の非磁性相を含むものである。

また、平均結晶粒径は、2~6 $\mu$ m程度である。

本発明の永久磁石は、焼結法により製造される。用いる焼結法に特に制限はないが、例えば下記の方法を用いることが好ましい。

まず、目的とする組成の合金を鑄造し、合金インゴットを得る。

得られた合金インゴットを、スタンプミル等により粒径10~100 $\mu$ m程度に粗粉碎し、次いで、ボールミル、ジェットミル等により0.5~10 $\mu$ m程度の粒径に微粉碎する。

次いで、微粉碎粉を成形する。

成形圧力に特に制限はないが、例えば1~5t/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。

成形は磁場中にて行なわれることが好ましい。磁場強度に特に制限はないが、例えば10kOe以上とすることが好ましい。

得られた成形体を、焼結する。

焼結時の各種条件に特に制限はないが、例え

ば1000~1200℃で0.5~12時間焼結し、その後、急冷することが好ましい。なお、焼結雰囲気は、真空中またはArガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

焼結後、時効処理を施す。

本発明では、2段階の時効処理を施すことが好ましい。

1段目の時効処理は、700~1000℃にて0.5~2時間程度とすることが好ましく、冷却速度は10℃/min程度以上とすることが好ましい。

また、2段目の時効処理は、400~650℃にて0.5~2時間程度とすることが好ましく、冷却速度は10℃/min程度以上とすることが好ましい。

なお、時効処理は、不活性ガス雰囲気中で施されることが好ましい。

時効処理後、必要に応じて磁される。

#### <実施例>

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### [実施例1]

下記の方法により、下記表1に示される組成の磁石サンプルを作製した。

まず、鑄造により合金インゴットを作製した。

この合金インゴットをジョークラッシャおよびブラウンミルにより#32にまで粗粉碎し、次いで、ジェットミルにより微粉碎した。

微粉碎粉を、12kOeの磁場中にて1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、真空中で1080℃、2時間焼結した後、急冷し、焼結体を得た。

得られた焼結体に、Ar雰囲気中で2段階時効処理を施し、さらに着磁した。

1段目の時効処理は850℃にて1時間とし、冷却速度は15℃/minとした。また、2

段目の時効処理は600℃にて1時間とし、冷却速度は15℃/minとした。

このようにして得られた各サンプルについて、 $I_{Hc}$ 、 $(BH)_{max}$ 、25～180℃における $\Delta I_{Hc} / \Delta T$ をBHトレーサーおよびVSMで測定した。結果を表1に示す。

また、各サンプルをパーミアンス係数が2となるように加工し、50kOeの磁場で着磁した後、恒温槽で2時間保存し、次いで室温まで冷却し、フラックスメーターにて不可逆減磁率を測定した。不可逆減磁率が5%に達する温度を、表1にT(5%)として示す。

表 1

サンプル No.	組成 (at%)	$I_{Hc}$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGoe)	T(5%) (℃)	$\Delta I_{Hc} / \Delta T$ (%/℃)
1(比較)	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Br	15	38	80	-0.60
2(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Br	26	35	160	-0.57
3(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br	30	33	200	-0.55
4	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	27	32	250	-0.43
5	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	26	30	260	-0.42
6(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	17	20	90	-0.58
7(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	23	33	200	-0.52
8(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>	28	33	210	-0.51
9	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>	25	32	260	-0.42
10(比較)	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub>	22	34	200	-0.55
11	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub>	26	29	260	-0.43
12	Nd <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Al <sub>10</sub> Br <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> W <sub>10</sub>	25	30	250	-0.43

表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

すなわち、AlおよびSnを所定量含有する本発明のサンプルは、 $\Delta I_{Hc} / \Delta T$ の絶対値が0.45%/℃以下と極めて低く、不可逆減磁が5%に達する温度が250～260℃と極めて高く、熱安定性が良好である。しかも、高い $(BH)_{max}$ が得られている。

これに対し、AlおよびSnのいずれも含有しない比較サンプルおよびAlまたはSnの一方だけを含有する比較サンプルでは、 $\Delta I_{Hc} / \Delta T$ の絶対値が0.52%/℃以上と高く、不可逆減磁が5%に達する温度が200℃以下であり、熱安定性が不十分である。

なお、表1に示されるサンプルでは、添加元素MとしてCo、NbおよびWを用いたが、これらの他、あるいはこれらに加え、V、Ta、Mo、Ti、Ni、Bi、Cr、Mn、Sb、Ge、Zr、Hf、Si、InおよびPbの1種以上を添加した場合でも、上記と同等の効果が得られた。

が得られた。

#### <発明の効果>

本発明によれば、熱安定性が極めて良好で、しかも最大エネルギー積の高いR-Fe-B系の焼結永久磁石が実現する。

出 願 人 ティーディーケイ株式会社  
代 理 人 井 理 士 石 井 陽 一  
同 井 理 士 増 田 達 哉